

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 85420231.4

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **B 01 J 31/22**  
**C 08 L 83/04**

(22) Date de dépôt: 17.12.85

(30) Priorité: 20.12.84 FR 8419509

(43) Date de publication de la demande:  
13.08.86 Bulletin 86/33

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Demandeur: **RHONE-POULENC SPECIALITES**  
**CHIMIQUES**

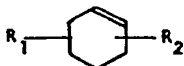
"Les Miroirs" 18, Avenue d'Alsace  
F-92400 Courbevoie(FR)

(72) Inventeur: **Cavezzan, Jacques**  
Résidence du Parc Tête d'Or 4, Allée Marcel Achard  
F-69100 Villeurbanne(FR)

(74) Mandataire: **Seugnet, Jean Louis et al.**  
**RHONE-POULENC INTERSERVICES Service Brevets**  
Chimie Centre de Recherches de Saint-Fons B.P. 62  
F-69192 Saint-Fons Cédex(FR)

(54) **Complexe platine-alcénylcyclohexène comme catalyseur de réaction d'hydrosilylation et son procédé de préparation.**

(57) La présente invention concerne un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrosilylation complexe platine-oléfine, caractérisé en ce qu'on fait réagir un halogénure de platine sur un composé basique choisi parmi au moins un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux en présence d'un ligand oléfinique choisi parmi un alcényl-cyclohexène de formule



dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical alcényle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et R<sub>2</sub> représente l'atome d'hydrogène ou un radical organique n'ayant pas d'influence défavorable sur l'activité catalytique du platine en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone pour obtenir un complexe platine-alcénylcyclohexène présentant un rapport d'atome-gramme d'halogène sur atome-gramme de platine compris entre pratiquement 0 et 4 inclus.

Utilisation du complexe platine-alcénylcyclohexène comme catalyseur d'hydrosilylation dans les compositions organo-polysiloxaniques.

COMPLEXE PLATINE-ALCENYLCYCLOHEXENE COMME CATALYSEUR DE REACTION  
D'HYDROSILYLATION ET SON PROCEDE DE PREPARATION

La présente invention concerne des complexes de platine-oléfine et plus particulièrement un complexe platine-alcényl-cyclohexène utilisé comme catalyseur d'hydrosilylation, son procédé de préparation et les compositions organopolysiloxaniques contenant ce complexe.

On a déjà proposé de nombreux composés et complexes du platine pour promouvoir la réaction d'addition d'un organohydrogénéopolysiloxane ayant des groupements  $\equiv \text{SiH}$  sur un diorganopolysiloxane présentant des radicaux hydrocarbonés à insaturation alcénique en vue de former un produit d'addition présentant une nouvelle liaison silicium-carbone.

Cette réaction d'addition peut être schématisée de la façon suivante :



Un des premiers catalyseurs utilisés est l'acide chloroplatinique comme décrit dans le brevet US-A-2.823.218 ou du platine métal disposé sur un support finement divisé comme décrit dans US-A-2.970.150.

Dans les brevets US-A-3.159.601 et US-A-3.159.602, on a proposé des complexes platine-oléfine en vue de diminuer les inconvénients inhérents à l'utilisation de platine finement divisé ou d'acide chloroplatinique et concernant l'empoisonnement du catalyseur et sa trop faible réactivité. Dans ce même but, dans le brevet US-A-3.220.372, on a proposé comme catalyseur les produits de réaction des dérivés du platine avec des alcools, des aldéhydes et des éthers.

On a proposé plus récemment dans les brevets US-A-3.715.334, 3.775.432 et 3.814.730 des complexes de platine et de vinylsiloxane, traités par une base et dans lesquels le rapport halogène sur platine est compris entre 0, ou un nombre décimal voisin de 0, et environ 1.

Dans le brevet européen EP-A-57 459, on décrit des complexes platine-styrène traités par une base et dans lesquels le rapport halogène sur platine (calculé en atome-gramme de platine et d'halogène) est supérieur à 1, mais inférieur à 4.

Les complexes du platine décrits ci-dessus ont certes permis de faire progresser l'état de la technique, mais ils présentent au moins un des inconvénients ci-dessous :

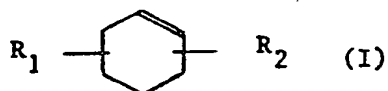
- ils sont instables et présentent une baisse d'activité catalytique au bout d'un temps de stockage relativement court, de l'ordre d'un mois ou moins,

- ils présentent une réactivité insuffisante à faible concentration,

- ils sont particulièrement difficiles à obtenir de façon simple et reproductible, en particulier pour ceux décrits par l'EP-A-57.459.

La présente invention a pour but de proposer un nouveau complexe du platine qui ne présente pas les inconvénients ci-dessus ou, du moins, que sous une forme très atténuée n'empêchant pas son utilisation commerciale.

Ce but et d'autres qui apparaîtront à la lecture de la présente description est atteint par la présente invention qui concerne en effet un procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrosilylation complexe platine-oléfine, caractérisé en ce qu'on fait réagir un halogénure de platine sur un composé basique, choisi parmi au moins un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux en présence d'un ligand oléfinique choisi parmi un alcényl-cyclohexène de formule :



dans laquelle  $R_1$  représente un radical alcényle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et  $R_2$  représente l'atome d'hydrogène ou un radical organique n'ayant pas d'influence défavorable sur l'activité catalytique du platine, en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone pour obtenir un complexe platine-alcénylcyclohexène présentant un rapport Cl/Pt d'atome-gramme d'halogène sur atome-gramme de platine compris entre pratiquement 0 et 4 inclus.

Comme radicaux alcényle  $R_1$ , on peut citer le radical vinyle, isopropen-1 yle, n propen-2 yle, n buten-3 yle, de préférence le

radical  $R_1$  est en position 4 sur le noyau cyclohexényle.

Comme produit de formule 1, on peut plus particulièrement utiliser : le vinyl-4 cyclohexène, le vinyl-1 cyclohexène, le vinyl-3 cyclohexène et le limonène méthyl-1 (méthyl-1' éthenyl) - 4, cyclohexène, le vinyl-4 cyclohexène étant plus particulièrement préféré.

Le ligand de formule (I) est de préférence un liquide dans les conditions normales, mais on peut également utiliser des solides à bas point de fusion mis en solution dans un solvant organique compatible avec les silicones comme par exemple le toluène, l'hexane et le chlorobenzène.

Le simple cyclohexène non substitué par un radical alcényle n'est pas utilisable.

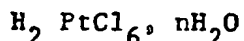
Comme radical organique n'ayant pas d'influence défavorable sur l'activité catalytique, on peut citer par exemple les radicaux alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone et les radicaux alcoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

Il est souhaitable pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention d'utiliser un large excès molaire de ligand par rapport à l'halogénure de platine ; de préférence, on utilise un rapport molaire ligand/halogénure de platine compris entre 10 et 30.

La quantité d'halogène chimiquement combiné dans le complexe platine-alcénylcyclohexène de l'invention peut être évaluée par toute méthode convenable connue, en particulier par le procédé au disodium-biphényle décrit dans Analytical Chemistry, vol. 22, 311 (février 1950).

Il en est de même pour évaluer la teneur en platine des complexes selon l'invention. Une méthode convenable est celle par spectroscopie atomique telle que décrite par R. DOCKYER et G.E. HAIVES, The Analyst, 84, p. 385 (1959).

Pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention, on peut utiliser l'acide chloroplatinique de formule :



facilement disponible dans le commerce sous sa forme hexahydratée ( $n = 6$ ).

On peut également utiliser les sels métalliques de l'acide chloroplatinique comme par exemple  $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ ,  $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ ,

$\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$ .

On peut également utiliser  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$  et les halogénures du type platineux tels que  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHPtCl}_4$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$ ,  $\text{KHPtCl}_4$ ,  $\text{nH}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{PtBr}_4$ .

L'acide chloroplatinique constitue sous la forme hydratée ou anhydre le produit de départ préféré.

Le procédé de l'invention est par ailleurs mis en oeuvre de préférence au sein d'un solvant organique, en vue de solubiliser l'halogénure de platine et le complexe formé ; ce solvant est de préférence choisi parmi un alcool aliphatique linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence l'isopropanol et un solvant organique aromatique ou un hydrocarbure saturé tel que le benzène, le toluène, le xylène et l'hexane.

Comme composé basique, on utilise les carbonates et bicarbonates des métaux alcalins et alcalino-terreux tels que le carbonate de sodium, le bicarbonate de sodium, le carbonate de potassium et le bicarbonate de potassium, utilisés de préférence en excès de telle sorte que le rapport Cl/Pt tombe bien dans l'intervalle visé par la présente demande.

Les composés basiques préférés sont les bicarbonates alcalins qui permettent d'éviter à coup sûr la réduction chimique du catalyseur sous forme de métal.

La température de la réaction est généralement comprise entre 20 et 120° C, de préférence entre 60 et 100° C, pendant une durée comprise entre 5 mn et 2 h.

Le rapport Cl/Pt final du complexe obtenu dépend du choix de l'halogénure de départ, de la quantité de composé basique ajoutée et de la température de réaction.

Le temps de réaction est essentiellement fonction de la température, il est d'autant plus court que la température est plus élevée.

Les complexes pour lesquels le rapport Cl/Pt est compris entre pratiquement 0 et 2 inclus sont préférés car ils sont plus solubles dans le solvant utilisé lors de leur préparation et ils présentent une meilleure réactivité dans les compositions organopolysiloxaniques.

Par un rapport Cl/Pt pratiquement égal à 0, on entend un rapport qui peut être égal à 0,1 ou moins sans être nul. On s'est

en effet aperçu qu'il est pratiquement impossible d'avoir un rapport égal à 0, car il subsiste toujours dans le milieu réactionnel des traces de chlore inorganique provenant des sous-produits de réaction et qu'il est extrêmement difficile d'éliminer complètement.

Le complexe de platine selon l'invention peut être utilisé pour catalyser les compositions organopolysiloxaniques faisant intervenir lors de leur durcissement des réactions d'hydrosilylation.

Avant utilisation ce complexe est de préférence dilué dans un solvant organique compatible avec les silicones (toluène, hexane, chlorobenzène, isopropanol par exemple) ou dans une huile silicone vinylée.

De telles compositions peuvent être des compositions durcissant en élastomères à température ambiante du type de celles décrites dans les brevets US-A-3.220.372 et 3.814.730, utilisables entre autres pour l'imprégnation, le revêtement, l'encapsulation, le moulage et les empreintes dentaires.

Ces compositions peuvent être des compositions de revêtement avec ou sans solvant utilisables pour rendre un matériau non adhérent comme par exemple décrit dans les brevets britannique GB.A 1.374.732 et US. A 4.057.596, 4.071.644 et 4.162.356 pour les compositions sans solvant et dans les brevets US-A 3.527.659, 4.028.298 et GB.A 1.240.520 pour les compositions avec solvant.

Ces compositions sont généralement conservées avant emploi en 2 composantes ou 2 emballages, une des composantes contenant le catalyseur et en général au moins une partie de l'organopolysiloxane à radicaux organiques présentant une insaturation alcénique. L'autre composante contient notamment l'organohydrogénopolysiloxane et on effectue un mélange extemporané des 2 composantes juste avant leur emploi.

L'organopolysiloxane à insaturation alcénique et l'organohydrogénopolysiloxane peuvent être cycliques ou sensiblement linéaires ; ce peut être avantageusement des polymères ou des copolymères.

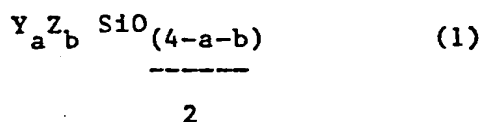
La présente invention vise donc une composition organopolysiloxanique comportant :

(1) au moins un organopolysiloxane présentant par molécule au moins deux groupes à insaturation alcényle lié au silicium

(2) au moins un organohydrogénéopolysiloxane présentant par molécule au moins trois groupes  $\equiv \text{SiH}$

(3) une quantité catalytiquement efficace d'un complexe platine-alcénylcyclohexène obtenu par un procédé conforme à la présente invention.

Le composé (1) peut être un organopolysiloxane présentant des motifs siloxanyles de formule :



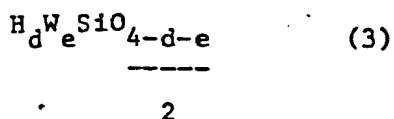
dans laquelle Y est un groupe hydrocarboné à insaturation alcényle ayant de 2 à 4 atomes de carbone inclusivement. Y peut être par exemple un groupe vinyle, propényle, allyle et butenyle, le groupe vinyle étant le groupe préféré.

Z est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur. Z est généralement choisi parmi les groupes alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus tels que les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et les groupes aryles tels que xylyle et tolyle et phényle, a est compris entre 1 et 3, b est compris entre 0 et 2 et a + b est compris entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule :



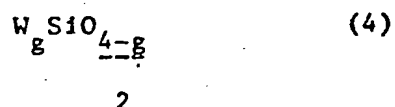
dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

Le composé (2) peut être un organohydrogénéopolysiloxane comportant des motifs siloxanyles de formule :



dans laquelle W est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et répondant à la même définition que Z ; d a une valeur comprise entre 1 et 3, e a une valeur comprise entre 0 et 2. d + e a une valeur comprise entre

1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant des motifs de formule :



dans laquelle W a la même signification que ci-dessus. g a une valeur comprise entre 0 et 3. Toutes les valeurs limites de a, b, c, d, e et g sont incluses.

Le composé (1) peut être uniquement formé de motifs de formule (1) ou peut contenir en outre des motifs de formule (2).

Le composé (1) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est 2 ou plus et est généralement inférieur à 5000.

Y est généralement un radical vinyle et Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle.

Les composés (1) sont bien connus et sont par exemple décrits dans les brevets US-A-3.220.972, 3.344.111 et 3.434.366.

Dans les formules (1) et (2) ci-dessus a peut être un nombre entier compris entre 1 et 3, de préférence 1 ; b est un nombre entier compris entre 0 et 2 et la somme de a + b a une valeur comprise entre 1 et 3 et c est un nombre entier ayant une valeur comprise entre 0 et 3.

Des exemples de motifs siloxyles de formule (1) sont le motif vinyl diméthylsiloxanique, le motif vinylphénylméthylsiloxanique et le motif vinylsiloxanique.

Des exemples de motifs siloxyles de formule (2) sont les motifs  $\text{SiO}_{4/2}$ , diméthylsiloxane, méthylphénylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylsiloxane et phénylsiloxane.

Des exemples de composés (1) sont les polydiméthylsiloxanes à extrémités diméthylvinylsiloxyle, les copolymères polyméthylvinylpolydiméthylsiloxaniques à extrémités triméthylsiloxyle, les copolymères polyméthylvinylpolydiméthylsiloxaniques à extrémités diméthylvinylsiloxyle, les polyméthylvinylsiloxanes cycliques.

Le composé (2) selon l'invention peut être uniquement formé de motifs de formule (3) ou comporte en plus des motifs de formule (4).

Le composé (2) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau. Le degré de polymérisation est 2 ou plus et

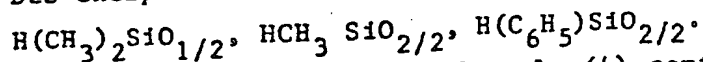


est généralement inférieur à 5000.

Le groupe W a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Dans les formules (3) et (4) ci-dessus, d est un nombre entier compris entre 1 et 3, de préférence 1 ; e est un nombre entier compris entre 0 et 2, la somme de d + e est comprise entre 1 et 3 et g est un nombre entier compris entre 0 et 3.

Des exemples de motifs de formule (3) sont :



Les exemples de motifs de formule (4) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (2).

Des exemples de composé (2) sont :

- les polydiméthylsiloxanes à extrémité hydrogénodiméthylsiloxyle, les copolymères polydiméthylpolyhydrogénométhylsiloxaniques à extrémité triméthylsiloxyle, les copolymères polydiméthylpolyhydrogénométhylsiloxaniques à extrémité hydrogénodiméthylsiloxyle, les polyhydrogénométhylsiloxaniques à extrémités triméthylsiloxyle, les polyhydrogénométhylsiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène liés au silicium dans le composé (2) sur le nombre de groupes à insaturation alcényle du composé (1) est compris entre 0,4 et 5, de préférence entre 0,6 et 2. Ce rapport peut être toutefois compris entre 2 et 5, si on souhaite faire des mousses d'élastomères.

Le composé (1) et/ou le composé (2) peut être dilué dans un solvant organique compatible avec les silicones.

Les compositions peuvent contenir en outre les additifs usuels suivant leurs domaines d'utilisation tels que des charges renforçantes et/ou non renforçantes pour les compositions élastomériques (silice de combustion, silice de précipitation, quartz broyé, carbonate de calcium, etc...) des inhibiteurs pour les compositions élastomériques et les compositions de revêtements en couche mince tels que les dérivés acétyléniques décrits dans le brevet US-A. 8.445.120 et 4.347.346, des huiles polydiméthylsiloxanique bloquées à leurs extrémités par des groupements triméthylsiloxyle, etc...

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées telles quelles ou diluées dans un solvant organique.

La réticulation de ces compositions s'effectue à une température comprise entre la température ambiante et 200° C suivant le type de composition et la quantité de catalyseur.

En général, la température est comprise entre 60 et 140°C . La quantité pondérale de catalyseur calculée en poids de platine-métal est généralement comprise entre 2 et 600 ppm, en général entre 5 et 200 ppm basés sur le poids total de la composition.

Les complexes selon l'invention sont des composés assez faciles à préparer et stables au stockage durant de très longues périodes à température ambiante et conservent leur réactivité très longtemps. Ils sont très réactifs à faible dose et sont particulièrement utiles dans les compositions d'élastomères vulcanisables à froid (RTV) et dans les compositions de revêtements avec ou sans solvant, pour rendre un matériau non adhérent.

Pour cette dernière application, les compositions de l'invention peuvent donc être utilisées telles quelles ou diluées dans un solvant. Quand elles sont dispersées ou diluées dans un solvant on utilise un solvant organique volatil compatible avec la composition, choisi par exemple parmi les alcanes, les coupes pétrolières renfermant des composés paraffiniques, le toluène, l'heptane, le xylène, l'isopropanol, la méthylisobutylcétone, le tétrahydrofuranne, le chlorobenzène, le chloroforme et le trichloro-1,1,1 éthane.

De préférence le solvant forme de 50 à 99 % en poids de la dispersion.

Par évaporation du solvant de la dispersion, la composition durcit et ces dispersions sont donc utiles comme compositions de revêtement pour des objets en métal, bois, verre et des feuilles souples en papier, matière plastique, etc...

Les compositions sans solvant sont également utilisables pour rendre un matériau non adhérent, tel que des feuilles métalliques, du verre, des matières plastiques ou du papier, à d'autres matériaux auxquels il adhérerait normalement. Dans le cas d'une composition sans solvant la composition présente avantageusement une viscosité ne dépassant pas 5000 mPa.s de préférence comprise entre 10 et 4000 mPa.s à 25° C et le rapport des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (2) à la somme des radicaux alcényle liés au silicium dans (1) est d'au moins 0,5 : 1 et généralement inférieur à 2 : 1, ce rapport étant également applicable aux résines avec solvant. Par ailleurs, les composés (1)

et (2) sont des polymères et/ou des copolymères à chaînes sensiblement linéaires.

Les compositions sans solvant, c'est-à-dire non diluées, sont appliquées à l'aide de dispositifs aptes à déposer, d'une façon uniforme, de faibles quantités de liquides. On peut utiliser à cet effet par exemple le dispositif nommé "Hélio glissant" comportant en particulier 2 cylindres superposés : le rôle du cylindre placé le plus bas, plongeant dans le bac d'enduction où se trouvent les compositions, est d'imprégner en une couche très mince le cylindre placé le plus haut, le rôle de ce dernier est alors de déposer sur le papier les quantités désirées des compositions dont il est imprégné, un tel dosage est obtenu par réglage de la vitesse respective des deux cylindres qui tournent en sens inverse l'un de l'autre.

Les compositions diluées, c'est-à-dire avec solvant, peuvent être appliquées à l'aide des dispositifs utilisés sur les machines industrielles d'enduction du papier telles que le cylindre gravé "Mille points", le système nommé "Reverse Roll". Une fois déposées sur les supports les compositions sont durcies en quelques secondes par circulation dans des fours-tunnels chauffés vers 60-200° C, le temps de passage dans ces fours varie généralement de 2 à 30 secondes. Il est fonction, pour une longueur donnée des fours, de la vitesse à laquelle circulent les supports enduits (cette vitesse peut dépasser 200 mètres par minute) ; généralement un support constitué de matériaux cellulosiques circule plus rapidement (par exemple à la vitesse de 3 m/seconde pour une température supérieure à 140° C) qu'un support à base de matière plastique. En effet ce dernier ne peut subir l'action de températures élevées, il sera donc soumis à une température plus basse, mais pendant une durée plus longue, par exemple il circulera à la vitesse de 0,75 m/seconde pour une température de l'ordre de 80° C.

Les quantités de compositions déposées sur les supports sont variables et s'échelonnent le plus souvent entre 0,1 et 5 g/m<sup>2</sup> de surface traitée. Ces quantités dépendent de la nature des supports et des propriétés antiadhérentes recherchées. Elles sont le plus souvent comprises entre 0,5 et 1,5 g/m<sup>2</sup> pour des supports non poreux.

D'autres avantages et caractéristiques de la présente invention apparaîtront à la lecture des exemples suivants donnés à titre illustratif nullement limitatif. Sauf mention contraire, les pourcentages et parties indiqués sont en poids.

#### EXEMPLE 1

Préparation d'un complexe platine-vinyl-4 cyclohexène.

On prépare un complexe platine-vinyl-4 cyclohexène en mélangeant :

- 1 partie d' $H_2PtCl_6 \cdot 6 H_2O$
- 5 parties d'isopropanol
- 2 parties de bicarbonate de sodium  $NaHCO_3$
- 6 parties de vinyl-4 cyclohexène commercialisé par la société MERCK.

On dissout tout d'abord l'acide chloroplatinique dans l'isopropanol, puis on ajoute  $NaHCO_3$  par petites fractions pour éviter la formation de mousse, car il se dégage du gaz carbonique, puis on ajoute le vinyl-4 cyclohexène.

Le mélange est traité sous reflux pendant 15 mn à environ 80° C tout en agitant.

On refroidit le mélange réactionnel à température ambiante et on élimine l'isopropanol à 20° C sous un vide de 15 mbar. On précipite les impuretés inorganiques dans l'hexane et après filtration, on concentre la solution à 40° C sous le vide de 1 à 10 mbar.

On obtient une huile de couleur orange vif très fluide avec un rendement pondéral de 85 % par rapport au poids total de platine et de réactifs initiaux. On obtient un rapport Cl/Pt = 1,8

La concentration en platine du complexe est ramenée à 3 % par dilution dans le toluène. C'est cette solution qui est utilisée par la suite.

#### EXEMPLE 2

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que le traitement sous reflux est de 40 mn. On obtient un rapport Cl/Pt de 1,3.

#### EXEMPLE 3

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que l'on

remplace le vinyl-4 cyclohexène par le limonène. On obtient une huile orangée dont le rapport Cl/Pt = 1,3.

#### EXEMPLE COMPARATIF 4C

On répète le mode opératoire de l'exemple 1, sauf que l'on utilise les matières premières suivantes :

- 1 partie d' $H_2PtCl_6$ , 6  $H_2O$
- 5 parties d'isopropanol
- 2 parties de bicarbonate de sodium
- 6 parties de cyclohexène.

On obtient au bout de 15 mn un précipité noir, indiquant que le platine a précipité.

#### EXEMPLE COMPARATIF 5 C

Synthèse d'un complexe platine-styrène. On répète exactement le mode opératoire de l'exemple (1) de la demande de brevet européen 57.459 sauf que la température et la durée de reflux sont respectivement de 75-77° C et de 30 mn. On obtient avec difficulté le complexe sous forme d'un goudron noir avec un rapport Cl/Pt de 2,5 utilisé par la suite en solution à 3 % dans le toluène.

#### EXEMPLE 5

Réactivité des complexes platine- alcénylcyclohexène dans les compositions sans solvant pour l'antiadhérence du papier.

Un bain de traitement est préparé selon le mode opératoire suivant :

A 100 parties d'une composition de silicone renfermant :

a) 90,5 % d'un copolymère de polydiméthylsiloxane ayant des motifs vinyle dans la chaîne et à terminaison diméthylvinylsiloxyle ayant environ 3 % en poids de groupements vinyle et présentant une viscosité d'environ 250 m.Pa.s à 25 ° C.

b) 2,5 % de tétraméthyl-1,3,5,7 tétravinyl-1,3,5,7 cyclotétrasiloxane

c) 7 % d'un fluide polyméthylhydrosiloxanique à terminaison triméthylsiloxyle utilisé comme agent de réticulation comprenant environ 1,5 % en poids d'atomes d'hydrogène liés au silicium, ayant une viscosité d'environ 20 mPa.s. à 25° C.

On ajoute à ce bain :

- 60 ppm de platine ( $3.10^{-4}$  at.g. de Pt/kg de composition)
- sous la forme d'un complexe du platine préparé à l'exemple 1, 2 ou 3.

On agite vigoureusement, à température ambiante, le mélange pendant quelques minutes et on dépose ensuite ce mélange (environ  $1 \text{ g/m}^2$ ) sans utiliser de solvant sur du papier, au moyen d'une barre d'enduction et on fait durcir la composition silicone dans un four à circulation d'air forcé réglé à une température variable.

On a ainsi étudié le temps de durcissement du revêtement de silicone en notant le temps de séjour minimum dans le four, nécessaire pour obtenir un revêtement bien durci. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableaux I ci-après :

TABLEAU I

|   |  |                         |              |
|---|--|-------------------------|--------------|
| : | :  | :                       | :            |
| : | :  | Temps de réticulation : | :            |
| : | :  | (en secondes)           | :            |
| : | Nature du catalyseur                                     | :                       | Cl/Pt :      |
| : | :  | :                       | :            |
| : | :  | T° du four :            | T° du four : |
| : | :  | 110° C :                | 120° C :     |
| : | :  | :                       | :            |
| : | :  | :                       | :            |
| : | Exemple 1  | 18-20 :                 | 15 :         |
| : | :  | :                       | 1,8 :        |
| : | :  | :                       | :            |
| : | Exemple 2  | 15 :                    | 10-12 :      |
| : | :  | :                       | 1,3 :        |
| : | :  | :                       | :            |
| : | Exemple 3  | 15 :                    | 10-12 :      |
| : | :  | :                       | 1,3 :        |
| : | :  | :                       | :            |
| : | *  | 30 :                    | 25 :         |
| : | :  | :                       | 4,6 :        |
| : | :  | :                       | :            |
| : | $\text{H}_2 \text{ Pt Cl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ | > 120 :                 | 100 :        |
| : | :  | :                       | 5,9 :        |
| : | :  | :                       | :            |
| : | Exemple 5C   | > 60 :                  | 50 :         |
| : | :  | :                       | 2,5 :        |
| : | :  | :                       | :            |

Nota Bene : (\*) Catalyseur qui est le produit de réaction de l'acide chloroplatinique sur l'octanol conformément à l'enseignement du brevet US-A. 3.220.972.

EXEMPLE 6

A 100 g d'huile polydiméthylsiloxanique à terminaisons diméthylvinylsiloxyle (0,4 % en poids de groupements vinyle par rapport au poids du polymère) de viscosité 600 mPa.s à 25° C, on ajoute 45,0 g de silice de pyrogénéation de surface spécifique 300 m<sup>2</sup>/g traitée par l'hexaméthylidisilazane. On ajoute à cet empâtage une composition organosilicique contenant :

(a) 1,7 g d'un copolymère polydiméthylsiloxanique ayant des motifs hydrogénométhylsiloxyle dans la chaîne, présentant par rapport au poids du polymère 0,24 % d'atomes d'hydrogène liés au silicium et ayant environ 120 atomes de silicium par molécule et

(b) 8 g d'un polymère polydiméthylsiloxanique à terminaisons diméthylhydrogénosiloxyle de viscosité 30 mPa.s à 25° C

(c) 0,05 g de tétra-méthyl-1, 3, 5, 7 tétravinyll 1, 3, 5, 7 cyclotétrasiloxane comme retardateur de prise

(d) 8 ppm de platine-métal sous la forme du complexe platine-vinyl-4 cyclohexène préparé à l'exemple 2 en solution à 3 %.

Après mélange, la composition réticule à température ambiante et on mesure l'augmentation de la viscosité de la composition en fonction du temps et la dureté Shore A dessus/dessous des éprouvettes formées au bout de 24 h de réticulation.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

|   |            |   |                      |
|---|------------|---|----------------------|
| : | :          | : | :                    |
| : | Nature du  | : | Stabilité du         |
| : | catalyseur | : | bain                 |
| : | :          | : | Dureté shore A       |
| : | :          | : | (Dessus/Dessous)(**) |
| : | :          | : | :                    |
| : | :          | : | :                    |
| : | (*)        | : | 4 h                  |
| : | :          | : | 22/27                |
| : | :          | : | :                    |
| : | Exemple 2  | : | 4 h 30 mn            |
| : | :          | : | 21/26                |
| : | :          | : | :                    |

Nota Bene :

(\*) Catalyseur qui est le produit de réaction de l'acide chloroplatinique sur l'octanol conformément à l'enseignement du brevet US-A. 3.220.972.

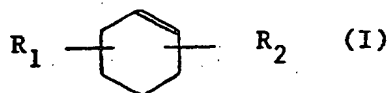
(\*\*) Dessus = dureté mesurée sur la face de l'éprouvette exposée à l'air

Dessous = dureté mesurée sur la face de l'éprouvette en contact avec la base du moule



### REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur d'hydrosilylation complexe platine-oléfine, caractérisé en ce qu'on fait réagir un halogénure de platine sur un composé basique choisi parmi au moins un carbonate ou un bicarbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, en présence d'un ligand oléfinique choisi parmi un alcényl-cyclohexène de formule



dans laquelle  $R_1$  représente un radical alcényle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et  $R_2$  représente l'atome d'hydrogène ou un radical organique n'ayant pas d'influence défavorable sur l'activité catalytique du platine en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone pour obtenir un complexe platine-vinylcyclohexène présentant un rapport Cl/Pt d'atome-gramme d'halogène sur atome-gramme de platine, compris pratiquement entre 0 et 4 inclus.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé basique est un bicarbonate de métal alcalin.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le rapport Cl/Pt est compris entre pratiquement 0 et 2 inclus.

4. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre au sein d'un solvant organique choisi parmi un alcool aliphatique ayant de 1 à 6 atomes de carbone, un solvant organique aromatique et un hydrocarbure saturé.

5. Procédé selon une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'halogénure de platine est l'acide chloroplatinique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la réaction est mise en oeuvre à une température comprise entre 20 et 120° C durant une durée comprise

entre 5 mn et 2 h.

7. Complexe platine-alcénylcyclohexène obtenu par la mise en oeuvre d'un procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 6.

8. Composition organopolysiloxanique caractérisée en ce qu'elle comporte :

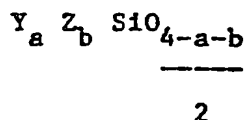
(1) au moins un organopolysiloxane présentant par molécule, au moins deux groupes à insaturation alcényle liés au silicium

(2) au moins un organohydrogénopolysiloxane présentant par molécule au moins trois groupes SiH

(3) une quantité catalytiquement efficace d'un complexe platine-alcénylcyclohexène tel que défini à la revendication 7.

9. Composition organopolysiloxanique selon la revendication 8, caractérisée en ce qu'elle comporte :

(1) au moins un organopolysiloxane présentant des motifs siloxyles de formule :



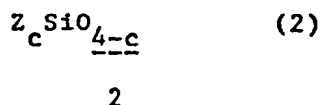
dans laquelle :

Y est un groupe hydrocarboné à insaturation alcényle ayant de 2 à 4 atomes de carbone inclusivement

Z est un groupe hydrocarboné monovalent n'ayant pas d'action défavorable sur l'activité du catalyseur

a est compris entre 1 et 3 ; b est compris entre 0 et 2 et a + b est compris entre 1 et 3.

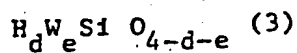
Eventuellement, tous les autres motifs sont des motifs de formule :



dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3

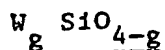
(2) au moins un organohydrogénopolysiloxane comportant

des motifs siloxyles de formule :



2

dans laquelle W répond à la même définition ci-dessus pour Z, d a une valeur comprise entre 1 et 3, c a une valeur comprise entre 0 et 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, éventuellement tous les autres motifs étant les motifs de formule :



2

dans laquelle W a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

10. Composition organopolysiloxanique durcissant en élastomère, caractérisée en ce qu'elle comporte une composition telle que définie à la revendication 8 ou 9.

11. Composition organopolysiloxanique selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre au moins une charge renforçante et/ou non renforçante.

12. Composition organopolysiloxanique diluée dans un solvant organique utilisable pour rendre un matériau non adhérent, caractérisée en ce qu'elle comporte une composition telle que définie à la revendication 8 ou 9 et en ce que les composés (1) et (2) sont des polymères et/ou des copolymères à chaînes sensiblement linéaires et en ce que le rapport des atomes d'hydrogène liés au silicium dans (2) aux radicaux alcényle liés au silicium dans (1) est compris entre 0,5 : 1 et 2 : 1.

13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle est sans solvant et en ce que sa viscosité ne dépasse 5000 mPa.s à 25° C.



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0190530

Numero de la demande

EP 85 42 0231

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS   |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée   | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)       |
| D, A  | EP-A-0 057 459 (S.W.S. SILICONES CORP.)   |   | B 01 J 31/22<br>C 08 L 83/04                |
| A   | FR-A-2 255 103 (CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED.)                                   |   |   |
| A   | EP-A-0 029 723 (THE BRITISH PETROLEUM)  |   |   |
| D, A  | US-A-3 159 601 (B.A. ASHBY)   |   |   |
|   |   |   | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) |
|   |   |   | B 01 J<br>C 08 L                            |
| La présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications   |   |   |   |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE   |   | Date d'achèvement de la recherche<br>25-02-1986   | Examineur<br>THION M.A.                     |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES   |   |   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |   |